

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3176941号
(P3176941)

(45) 発行日 平成13年6月18日(2001.6.18)

(24) 登録日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/26

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平2-411120

(22) 出願日 平成2年12月17日(1990.12.17)

(65) 公開番号 特開平4-216991

(43) 公開日 平成4年8月7日(1992.8.7)

審査請求日 平成9年11月28日(1997.11.28)

審判番号 不服2000-171(P2000-171/J1)

審判請求日 平成12年1月6日(2000.1.6)

(73) 特許権者 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 相原 秀夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 栗栖 徳夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

合議体

審判長 城所 宏

審判官 植野 浩志

審判官 鐘尾 みや子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に熱により呈色する感熱発色層を設け、更に該感熱発色層上に樹脂及び充填剤を主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料において、該保護層中の充填剤として、マイクロトラック法による体積平均粒子径が1 μ m以下であり、しかも粒子径4 μ m以下の粒子が90(体積)%以上を占める水酸化アルミニウム又は/及び酸化アルミニウムを保護層固形分の10～50重量%用いたことを特徴とする感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは熱により呈色する感熱発色層を支持体上に設けた感熱記録材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料は、加熱により発色するいわゆる感熱発色層を、紙、合成紙、樹脂フィルム等の支持体上に形成した構造の記録材料であって、その発色のための加熱には、サーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンター等が用いられている。このような記録材料は、他の記録材料に比較して現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的短時間で記録が得られること、騒音の発生がないこと、比較的安価であること等の利点により図書、文書などの複写は勿論のこと、電子計算機、ファクシミリ、テレックス、医療計測機等の種々の情報並びに計測機器の記録材料、また駅務システムの乗車券や百貨店、マーケット等のPOSシステムのラベルとしても広く使用されている。

【0003】 このようなラベルは、サーマルヘッドを有するプリンターにより、商品名、価格等の文字及びバー

コードを発色記録し、剥離紙をはがして商品に貼付して使用するものであり、商品の購入者に対し、価格等の情報を与えるとともに商品の販売時点において、ラベル上に記録されているバーコードを自動読取装置により読み取り、バーコードに記録されている情報をコンピュータで処理することにより、それら商品の販売、在庫、発注等の管理を行なうために使用するものである。また、このような用途に使用される感熱記録材料には、油類を含んだ食品あるいは食品を包装している可塑剤を含んだプラスチックフィルムに接触した際に、発色画像がにじんだり、消色したりなどしないことが要求される。

【0004】このような要求を満足するために、従来から種々の提案がなされている。例えば、特公昭58-39078号公報では、感熱発色層の上にポリビニルアルコール等の樹脂及び充填剤からなる保護層を設けることにより、油、可塑剤の感熱発色層との接触を防止している。しかし、このような樹脂を主成分とする保護層を設けた場合には、サーマルヘッドにより印字する際に、熱によって軟化した樹脂等がサーマルヘッド表面に接着してカス付着となったり、接着により印字とび即ちスティッキングが生じたりするという問題がある。

【0005】そこで、このような問題を解決するために、保護層中に添加する有機及び無機の充填剤について種々検討されている。例えば、特開昭58-208091号公報では、保護層中に二酸化ケイ素を含有させることが、また特開昭62-59081号公報には水酸化アルミニウムを含有させることが、提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、このような充填剤を使用しても、カス付着性、スティッキング性等は改良されるものの、充填剤によりサーマルヘッドを摩耗させてしまったり、あるいはサーマルヘッド摩耗性は少ないもの、カス付着性への効果が不充分であったりなどして、すべての要求を満足するものではなく、特にカス付着性を減少して且つヘッド摩耗性が少ない充填剤は未だ見出されていない。

【0007】従って、本発明の目的は、マッチング性の改良された感熱記録材料を提供すること、特に詳しくは、保護層を改良することにより、サーマルヘッドによる印字時のカス付着性、スティッキング性が改善され、しかもヘッド摩耗性が低い感熱記録材料を提供することにある。

【0008】本発明によれば、支持体上に熱により呈色する感熱発色層を設け、更に該感熱発色層上に樹脂及び充填剤を主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料において、該保護層中の充填剤として、マイクロトラック法による体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、しかも粒子径 $4\mu\text{m}$ 以下の粒子が90（体積）%以上を占める水酸化アルミニウム又は／及び酸化アルミニウムを保護層固形分の10～50重量%用いたことを特徴とする感

熱記録材料が提供される。

【0009】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、保護層用充填剤に関し、平均粒子径が小さくしかも粗大粒子を少なくすること、具体的には平均粒子径を $1\mu\text{m}$ 以下にし且つ粒子径 $4\mu\text{m}$ 以下が90（体積）%以上を占めるものとすることにより、ヘッド摩耗性を少ないものとすることができ、且つ充填剤材質として水酸化アルミニウム又は／及び酸化アルミニウムを選択することにより、ヘッドカス付着性、スティッキング性の改良効果が高いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、保護層用充填剤として上記粒子径分布を有する水酸化アルミニウム又は／及び酸化アルミニウムを使用することにより、ヘッド摩耗性が少なく、しかもヘッドカス付着性、スティッキング性も良好な感熱記録材料が得られる。

【0011】以下、本発明の感熱記録材料の構成について、更に詳細に説明する。

【0012】本発明においては、感熱発色層上に設けられた保護層中で、充填剤として水酸化アルミニウム又は／及び酸化アルミニウムが使用されるが、その中、水酸化アルミニウムは従来から一般的に使用されているものである。一方、酸化アルミニウムに関しては、一般的な α -アルミナはもちろん、水酸化アルミニウムの焼成過程で得られる各種中間アルミナを使用することができ、また粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のコロイド状態においても使用することができる。なお、該アルミニウム化合物の使用量は、保護層全固形分に対し5～90重量、特に好ましくは10～50重量%である。

【0013】本発明において、保護層は樹脂及び充填剤を主成分として形成されるが、この場合、使用する樹脂としては、例えばゼラチン、澱粉、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、カルボキシエチルセルロース、メトキシセルロース、ポリビニルアルコール及びこれらの変性品、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。もちろん、これらに限定されるものではない。

【0014】また、充填剤としては、前記のアルミニウム化合物を用いると共に、必要に応じ、他の充填剤を混合して使用することもできる。この場合、併用可能な充填剤の具体例としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、ロウ石、カオリン、焼成カオリン、酸化亜鉛、ケイソウ土、（非晶質）シリカ、リトボン、酸化チタン、尿素ホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンフィラー等が挙げられる。

【0015】なお、本発明の保護層には、前記樹脂、充填剤の他、必要に応じ、一般的な架橋剤（硬化剤）、離型剤、ワックス、界面活性剤等を含有させることができる。この場合、架橋剤（硬化剤）の具体例としては、ポリエピクロルヒドリン、グリオキサール、グルタルアルデヒド、メラミン化合物、ポリアミド・ポリ尿素樹脂、アジリジン化合物、ジルコニウム系化合物、ホウ酸等が

挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、離型剤の具体例としては、高級脂肪酸の金属塩が好ましく、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム等が挙げられるし、またワックスの具体例としては、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス等が挙げられる。

【0016】本発明の感熱発色層において用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

【0017】

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、
 3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、
 3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、
 3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、
 3,3-ビス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)フタリド、
 3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、
 3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、
 3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-クロルフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、
 3-(N-エチル-N-p-トリル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-{N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ}-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-{3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメ

チルアニリノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、
 3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、
 3-N-メチル-N,n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、
 3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、
 ベンゾイルロイコメチレンブルー、
 6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ススピロピラン、
 6'-プロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ススピロピラン、
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、
 3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、
 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、
 3-ピロリジノ-7-m-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、
 3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、
 6-(N-イソアミル-N-エチルアミノ)-7,8-ベンズフルオラン、
 3-(N-エチル-p-トリイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエ

チルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、
 2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、
 3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、
 3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4'-ブromoフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、
 3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4'、5'-ベンゾフルオラン等。

【0018】また、本発明の感熱発色層で用いる顔色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等が好ましく適用され、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、
 4,4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、
 4,4'-セカンダリ-ブチリデンビスフェノール
 4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、
 4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、
 4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、
 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、
 2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、
 4,4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、
 1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリブチルフェニル)ブタン、
 1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、
 4,4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、
 4,4'-ジフェノールスルホン、
 4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、
 4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、
 4,4'-ジフェノールスルホキシド、
 p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、
 プロトカテキユ酸ベンジル、
 没食子酸ステアリル、
 没食子酸ラウリル、
 没食子酸オクチル、
 1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、
 1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、
 1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、
 1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロパン、
 N,N'-ジフェニルチオ尿素、
 N,N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、
 サリチルアニリド、
 5-クロロ-サリチルアニリド、
 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、
 2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、
 1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、
 ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩、
 ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、
 ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、
 1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、
 1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、
 2,4'-ジフェノールスルホン、
 3,4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、
 3,3'-ジアリル-4,4'-ジフェノールスルホン、
 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、
 チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、
 テトラブromoビスフェノールA、
 テトラブromoビスフェノールS等。

【0019】本発明の感熱記録材料を製造するために、ロイコ染料及び顔色剤を支持体上に結合支持させる場合、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、その具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0020】ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重

合体等のエマルジョンやスチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体等のラテックス等。

【0021】また、本発明の感熱発色層においては、前記ロイコ染料及び顔色剤と共に、必要に応じ、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、フィラー、界面活性剤、熱可融性物質(又は滑剤)、圧力発色防止剤等を併用することができる。この場合、フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素－ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。

【0022】また、熱可融性物質としては、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミド若しくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸とアミンとの縮合物、安息香酸フェニルエステル、高級直鎖グリコール、3，4－エポキシ－ヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、その他の熱可融性有機化合物等の50～200℃の程度の融点を持つものが挙げられる。

【0023】本発明の感熱記録材料は、前記したように、支持体上に感熱発色層及びその上に保護層を設けた構成からなるが、必要に応じ、支持体と感熱発色層との間に発色性を向上する目的で中間層を設けたり、前記の保護層を2層以上設けたり、あるいは従来から公知の樹脂、充填剤等を組み合わせた保護層を併設したりすることも可能である。

【0024】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下において示す部及び%はいずれも重量基準である。

【0025】

【実施例1～5及び比較例1～7】

【A液】の調製

電子供与性染料として2－アニリノー3メチルー6－ジエチルアミノフルオラン20部を、2.5%ポリビニルアルコール(クラレ社製:PVA117)水溶液80部と共にサンドグラインダーにて分散し、コールターカウンター法での平均粒子径が約2 μ mとなるようにして、【A液】とした。

【0026】

【B液】の調製

顔色剤として2，2'－ビス(p－ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、4，4'－イソプロピリデンビスフェノール)20部、熱可融性物質としてステアリン酸アミド20部、ハイドロタルサイト[Mg₆Al₂(OH)₁₆][CO₃・4H₂O]20部を、2%ポリビニルアルコール水溶液240部と共に、サンドグラインダーにて分散し、コールターカウンター法での平均粒子径が約2 μ mとなるようにして、【B液】とする。

【0027】

【C液】の調製

【A液】：【B液】＝1：3の重量比で混合して、感熱発色層形成液を調製し、【C液】とした。

【C液】を坪量50g/m²の上質紙上にワイヤーバーを用いて乾燥時重量が約5g/m²となるよう塗布、乾燥し、感熱発色層形成済紙を得た。

【0028】保護層用充填剤として各種の水酸化アルミニウム5部を、5%ポリビニルアルコール(クラレ社製PVA117)水溶液100部と共に、サンドグラインダーにて分散し、表1に示す体積平均粒子径及び粒子径4 μ m以下の粒子の体積分率を有する水酸化アルミニウム分散液を調製した。

【0029】

【表1】

	水酸化アルミニウム分散液	
	平均粒子径 (μ m)	粒子径4 μ m以下の粒子の体積分率 (%)
分散液D	0.9	99
” E	0.6	94
” F	1.3	93
” G	0.8	88
” H	1.6	83

【0030】更に、保護層用充填剤として各種の酸化アルミニウム5部を、5%ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）水溶液100部と共に、サンドグラインダーにて分散し、表2に示す体積平均粒子径及び

粒子径4 μ m以下の粒子の体積分率を有する酸化アルミニウム分散液を調製した。

【0031】

【表2】

	酸化アルミニウム分散液	
	平均粒子径 (μ m)	粒子径4 μ m以下の粒子の体積分率 (%)
分散液I	0.8	99
〃 J	0.4	99
〃 K	1.3	90
〃 L	1.6	85
〃 M	0.05	100

注）分散液Mは、コロイダルアルミナ（日産化学社製、アルミナゾルー200）を用い、他の酸化アルミニウム分散液と同固形分となるよう、5%ポリビニルアルコール水溶液と混合した。

【0032】次に、保護層用充填剤として二酸化ケイ素微粒子5部を、5%ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA117）水溶液100部と共に、サンドグラインダーにて分散し、体積粒子径0.9 μ m、粒子径4 μ m以下の粒子の体積分率98%の分散液Nを得た。更

各分散液D～O

40%グリオキザール水溶液

30%ステアリン酸亜鉛分散液

【0034】以上のようにして各分散液より得られた保護層形成用塗布液を、前記感熱発色層塗布済紙上に、ワイヤーバーを用い乾燥時付着量が約2.5g/m²となるように塗布、乾燥し、その後キャレンダー処理して本発明の感熱記録材料（実施例1～5）及び比較用の感熱記録材料（比較例1～7）を得た。各実施例及び比較例と使用した分散液の対応を表3に示す。

【0035】

【表3】

に、保護層用充填剤として尿素・ホルマリンアルデヒド樹脂の微粒子5部を、5%ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA117）分散液100部と共に、サンドグラインダーにて分散し、体積平均粒子径0.8 μ m、粒子径4 μ m以下の粒子の体積分率95%の分散液Oを得た。

【0033】以上のようにして得られた各分散液に、グリオキザール、ステアリン酸亜鉛分散液を以下の重量比で混合し、保護層形成用塗布液を調整した。

100部

1部

1部

	使分散液
実施例 1	D
" 2	E
" 3	I
" 4	J
" 5	M
比較例 1	F
" 2	G
" 3	H
" 4	K
" 5	L
" 6	N
" 7	O

【0036】以上得られた感熱記録材料について、カス付着性、スティッキング性及びヘッド摩耗性を以下の方法にて試験した。それらの結果を表4に示す。

【0037】(1) カス付着性

松下電子部品社製印字装置（薄膜製サーマルヘッド搭載）にて、印加エネルギー0.60w/ドット、パルス巾、1.2msecの印字条件で5m印字した後の、サーマルヘッドの発熱抵抗体上のカス付着状態を以下のように評価した。

○・・・カス付着ほとんどなし、

△・・・ややカス付着あり、

×・・・カス付着あり。

【0038】(2) スティッキング

カス付着性試験と同じ印字を行ない、印字音の大きさにて、以下のように評価した。

○・・・スティッキング音なし、

△・・・スティッキング音ややあり、

×・・・スティッキング音あり。

【0039】(3) ヘッド摩耗性

カス付着性試験と同じ条件で印字を10km行ない、印字前後のサーマルヘッドの表面を顕微鏡により観察した。

【0040】

【表4】

	カス付着性	スティッキング性	ヘッド摩耗性
実施例 1	○	○	摩耗観察されず
" 2	○	○	"
" 3	○	○	"
" 4	○	○	"
" 5	○	○	"
比較例 1	○	○	やや摩耗有り
" 2	○	○	やや摩耗有り
" 3	○	○	摩耗有り
" 4	○	○	摩耗有り
" 5	○	○	摩耗有り
" 6	○	○	摩耗有り
" 7	△	△	摩耗観察されず

【0041】表4の結果から、本発明の感熱記録材料は、比較例の感熱記録材料と比較して、カス付着性、スティッキング性及びヘッド摩耗性のすべてにおいて優れていることが分かる。

【0042】

【発明の効果】本発明の感熱記録材料は、前述したように、保護層中に充填剤としてマイクロトラック法による

体積平均粒子径が1μm以下であり、しかも粒子径4μm以下の粒子が90（体積）%以上を占める水酸化アルミニウム又は／及び酸化アルミニウムを使用するという構成にしたことから、サーマルヘッドによる画像形成時に、サーマルヘッドへのカス付着が少なく且つスティッキング性が良好であり、その上サーマルヘッドへの摩耗の少ないものである。

フロントページの続き

(72)発明者 武井 一博
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株
式会社リコー内
(72)発明者 渡辺 泰彦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株
式会社リコー内

(56)参考文献 特開 平1-125279 (J P, A)
特開 昭61-179785 (J P, A)
特開 昭62-59081 (J P, A)
特開 平3-227294 (J P, A)
特開 昭55-30943 (J P, A)
特開 昭57-93197 (J P, A)
特開 平3-169587 (J P, A)